

用俄歇电子谱仪和X射线光电子谱仪研究氧化物阴极*

苏煦春 方厚民 苏翹秀

(中国科学院电子学研究所)

提 要

本文用俄歇电子谱仪和X射线光电子谱仪研究了氧化物阴极在分解激活过程中表面、基底和涂层交界面的化学成分、化学态以及基底中的激活剂对涂层的作用。获得的实验结果表明,在激活过程中,阴极表面诸成分的原子浓度百分比发生了明显变化,产生了超额Ba。基底中的激活剂Mg对超额Ba的产生起重要作用。充分激活的阴极表面层是由(Ba, Sr, Ca)O和超额Ba构成的。超额Ba是电子发射的源泉。

一、引 言

氧化物阴极具有发射性能好、工作温度低、制备工艺简单和成本低等特点,迄今仍广泛地应用于电真空器件。长期以来,各国的阴极工作者对氧化物阴极发射性能和发射机理进行了大量的研究和探讨,提出了种种电子发射模型。

50年代提出的施主型半导体体积发射模型,虽然在较长时间内有过较广泛的影响,但是它对氧化物阴极电子发射来源等最基本问题的阐述与大量的实验结果之间存在矛盾。

60年代末文献[1]和文献[2]分别提出的表面能级弯曲和表面施主能级模型,实质上只是对半导体体积发射模型的修正。这些模型至今尚无实验结果的直接验证。

1974年文献[3]在批判半导体模型的基础上,提出了动态表面发射中心理论。

1979年文献[4]报道了用俄歇电子谱仪研究了无激活剂的纯Ni基底的氧化物阴极。基于激活前和激活后的阴极表面化学成分及其原子浓度百分比不变的实验结果,他们重新又肯定了半导体体积发射模型。

本文运用现代表面分析技术——俄歇电子谱仪和X射线光电子谱仪,对氧化物阴极在激活过程中,阴极表面成分及其化学态的变化、基底与涂层的相互作用,进行了较系统的研究。得到了有意义的结果。

二、实 验

本实验是在可同时进行AES、XPS分析和Ar离子溅射剥离的PHI 550型多功能表面

* 1981年10月7日收到。

分析仪上进行的, AES 的电子枪、X 射线源、Ar 离子溅射枪都对准待分析样品上的同一部位, 以保证在相同条件下进行“原地”分析 (图 1)。圆筒能量分析器 (CMA) 为高分辨力的双筒镜分析器。XPS 的 X-射线源为 $Mg K\alpha$ 源。

分析室与离子泵和钛升华泵组成的超高真空系统连接。样品进行分析时的真空度不低于 2×10^{-9} 托。为了尽量减轻电子束可能引起的样品表面损伤, AES 的电子枪电压取 3kV, 电子束流为 $0.35 \mu A$, 束流密度约为 $8 \times 10^{-3} A/cm^2$ 。

阴极样品在分析室内的样品台上通过热子加热进行分解激活, 接着“原地”进行 AES 和 XPS 分析。

样品台可在 X、Y、Z 方向移动, 并可转动。台上可同时装几个阴极样品。对阴极可同时或分别进行加热, 并可在同一真空环境下, 对样品分别进行分析。

分析阴极基底时, 剥离涂层是在不改变真空环境的状态下, 用机械手在分析室内完成的。

阴极样品是直径为 3mm 的端面型三元碳酸盐氧化物阴极。阴极基底为 Ni-W-Mg 合金 (W 含量为 4%, Mg 含量为 0.06%)。三元碳酸盐成分为 $BaCO_3: SrCO_3: CaCO_3 = 52:43:5$ 。

三、实验结果和讨论

众所周知, 氧化物阴极制备后, 需在真空下进行分解激活, 才能成为一个有效的电子发射体。阴极的分解激活过程是个复杂的物理化学变化过程。用 AES 和 XPS 研究这个过程中的阴极表面变化, 可获得有关表面成分及其化学态等方面的丰富信息。

1. 阴极的 AES 谱 图 2 示出阴极分解激活各阶段的 AES 谱。在超高真空条件下, 逐渐加热阴极, 碳酸盐涂层开始分解, 产生的 CO_2 气体从涂层中逸出。阴极升温至 $780^\circ C$, 保温 10 分钟后, 真空度明显回升。此时测得的阴极表面的 AES 谱如图 2(a) 所示。图上的信息表明, 阴极表面的化学成分为 Ba、Sr、Ca、O 以及少量的 S。

继续升高温度激活阴极, 阴极表面的化学成分未见变化, 但各元素信息的峰高, 在不同的激活阶段, 则发生了明显变化 (图 2 (b), (c))。

根据文献 [5] 中的方法, 我们用下式计算了阴极分解激活各阶段的表面元素的原子浓度百分比 i_i :

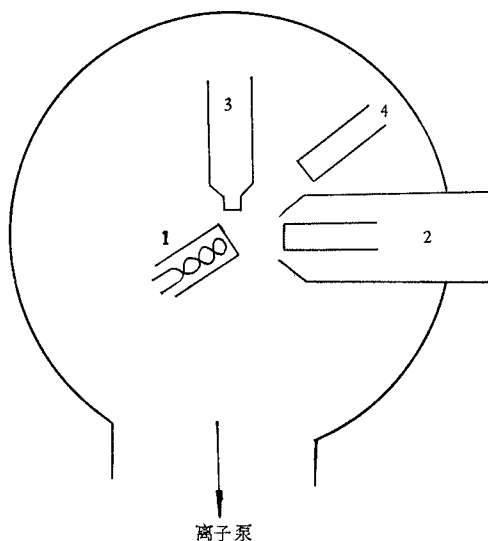


图1 表面分析仪的分析室内各部件示意图

1——阴极样品 2——AES 的电子枪和 CMA

3——XPS的X-射线源 4——Ar 离子溅射枪

Fig. 1 Arrangement of the experimental apparatus

1. Oxide cathode sample 2. Auger spectrometer

3. X-ray source 4. Ion sputtering gun

$$l_i = \frac{l_i^p / s_{li}}{\sum_i l_i^p / s_{li}}, \quad (1)$$

(1) 式中, l_i^p 为元素信息的峰高值; s_{li} 为相对灵敏因数, 这里取 $s_{Ba} = 0.12$ (Ba 584 V), $s_{Sr} = 0.09$ (Sr 103 V), $s_{Ca} = 0.28$ (Ca 291 V)^[5]. 计算结果列于表 1.

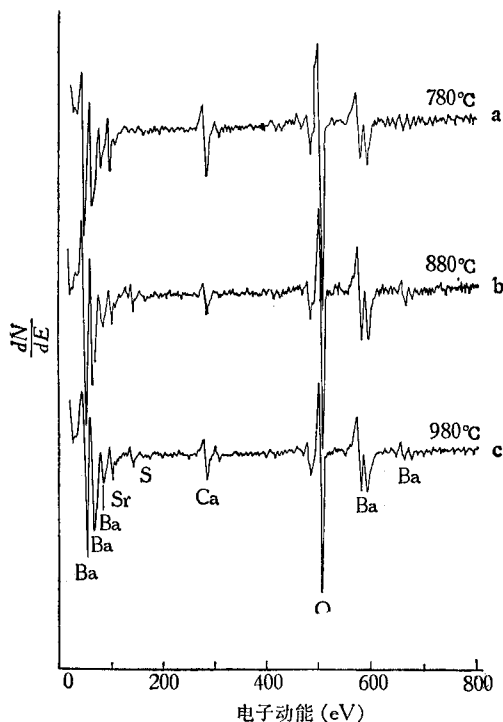


图2 氧化物阴极分解激活各阶段的俄歇电子谱 (AES)

(a) 阴极升温至 780℃, 保温 10 分钟 (b) 阴极升温至 880℃, 15 分钟 (c) 阴极升温至 980℃, 10 分钟.

Fig. 2 Auger spectra of an oxide cathode during various states of activation

a. Activated 10 min at 780℃ b. Activated 15 min at 880℃ c. Activated 10 min at 980℃

由表 1 上的数据可看出, 激活温度由 780℃ 升至 880℃, 保温 15 分钟后, 阴极表面的 Ba、Sr、Ca 三元素之间的原子浓度百分比与 780℃ 时的相比较, 有了明显变化, 即 Ba 元素的百分比增大, Sr 元素的百分比减小, Ca 元素的百分比稍有减小. 接着阴极升温至 980℃, 保温 10 分钟后, Ba、Sr、Ca 之间的原子浓度百分比基本保持不变.

Ba、Sr、Ca 原子浓度百分比, 在阴极由 780℃ 升至 880℃ 的升温 and 保温过程中的变化是否与生成超额 Ba 有关, 这需从 Ba、Sr、Ca 三元素与 O 元素之间的量的关系来明确.

碱土金属氧化物 BaO, SrO, CaO 的 AES 谱中的 Ba、Sr、Ca 的信息峰高与 O 信息峰高比有一恒定数值^[4], 即,

$$\frac{Ba^p}{O^p} = 0.50, \quad \frac{Sr^p}{O^p} = 0.58,$$

$$\frac{Ca^p}{O^p} = 1.31. \quad (2)$$

根据测得的 Ba、Sr、Ca 的信息峰高值, 由 (2) 式可计算出生成 BaO, SrO, CaO 所需的 O 信息峰高值, 并用符号 O^* 来表征.

表 1 分解激活各阶段的阴极表面 Ba、Sr、Ca 原子浓度百分比

Tab. 1 Relative atomic composition of Ba, Sr and Ca on the surface of an oxide cathode and ratio of measured oxygen to that needed for forming alkaline-earth metal oxides O/O^*

$T(^{\circ}\text{C})$	Ba	Sr	Ca	O/O^*
780	46	40	14	0.99
880	57	32	11	0.89
980	56	31	13	0.90

用已检测的氧化物阴极各分解激活阶段的 AES 谱中的 O 元素峰高值与 O^* 值相比所

得的 O/O^* 比值列在表 1 中。阴极升温至 780°C 时, $O/O^* = 0.99$, 很接近于 1。这表明, 在此加温阶段, 阴极已充分分解, 并已有少量超额碱土金属生成, 阴极涂层表面基本上是碱土金属氧化物。温度继续升高至 880°C , 再至 980°C , O/O^* 比值减小了 10% 左右。这表明激活后, 阴极表面的氧量低于生成碱土金属氧化物所需的氧量, 即阴极表面有超额碱土金属存在。又从表 1 可见, 此时阴极表面的 Ba、Sr、Ca 的原子浓度百分比亦发生了变化, Ba 的百分比显著增大, 这表明阴极表面的超额碱土金属元素是 Ba。

2. 阴极的 XPS 谱 元素

呈单质或呈化合物存在, 其化学态是明显不同的。用 XPS 检测 Ba 或 BaO 的化学态可进一步证实超额 Ba 的存在。

图 3 是激活后的阴极的 XPS 全谱。它给出 Ba_{3d} 、 Ba_{4d} 、 Sr_{3p} 、 Sr_{3d} 、Ca、O 以及 Ba_{MNN} 俄歇跃迁信息。这与 AES 谱的信息是一致的。图 3 上方的方块内是 Ba_{MNN} 的展开谱。从 Ba_{3d} 和 Ba_{MNN} 的区域扫描的 XPS 谱中, 可进一步鉴别 Ba 是单质或呈氧化态。

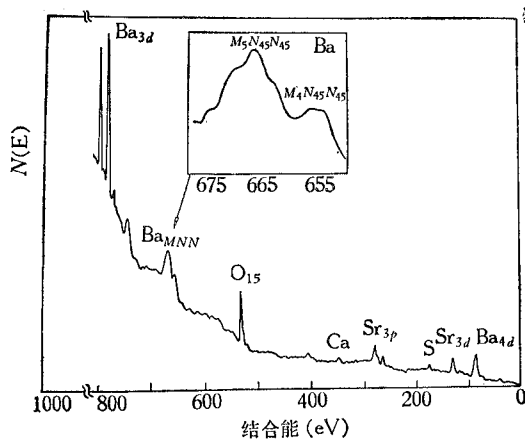


图 3 氧化物阴极的 XPS

Fig. 3 XPS of an activated oxide cathode

图 4 示出各分解激活阶段的阴极表面 Ba 元素的 Ba_{3d} 谱。仔细比较各阶段的 $Ba_{3d5/2}$

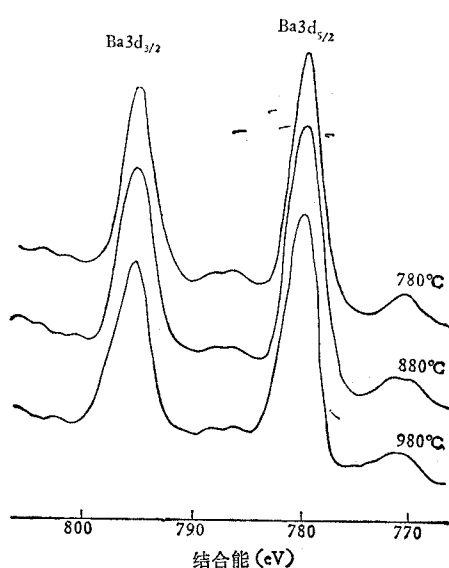


图 4 氧化物阴极分解激活各阶段的 Ba_{3d} XPS
Fig. 4 Ba_{3d} XPS of an oxide cathode during various states of activation

a. At 780°C b. At 880°C c. At 980°C

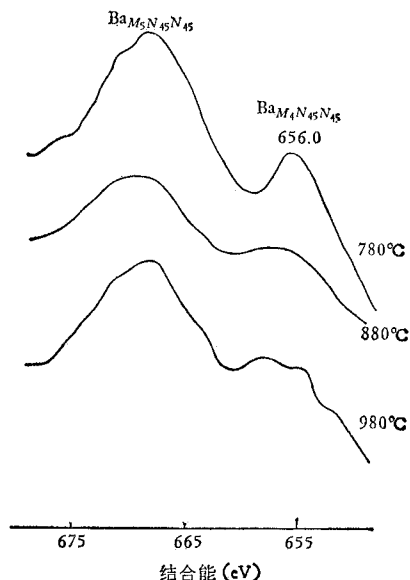


图 5 氧化物阴极分解激活各阶段的 Ba_{MNN} 俄歇跃迁谱
Fig. 5 Ba_{MNN} XPS of an oxide cathode during various states of activation

a. At 780°C b. At 880°C c. At 980°C

峰宽 (FWHM) 可发现, 随激活温度升高, 峰宽稍有变宽. 由于因化学态的改变引起的 $Ba_{3d5/2}$ 的结合能的化学位移是很小的, 判定是 Ba 或是 BaO 还应参照 Ba_{MNN} 信息.

Ba 或 BaO 的区别, 在 X-射线激发的俄歇跃迁中可较清楚地显示出来. 阴极分解激活各阶段的 Ba_{MNN} 俄歇跃迁谱示于图 5. 图 5 (a) 是阴极加热至 780°C 的 Ba_{MNN} 谱. 其 $Ba_{M_4N_{4,5}N_{4,5}}$ 的结合能为 656.0eV , 这个数值表示是 BaO, 由 $Ba_{M_4N_{4,5}N_{4,5}}$ 的动能值减去 $Ba_{3d5/2}$ 的动能值所得的俄歇参数值与文献 [6] 的数据一致. 当激活温度升高至 880°C 时 (图 5 (b)), $Ba_{M_4N_{4,5}N_{4,5}}$ 的峰形明显发生变化. 由原来的单一的峰开始变宽变平. 进一步升温

至 980°C 后 (图 5 (c)), $Ba_{M_4N_{4,5}N_{4,5}}$ 峰清楚地变成双峰. 对照文献 [6] 给出的数据, 这表示 Ba 和 BaO 两种态共存于阴极表面.

3. 阴极基底的 AES 谱

激活过程中, 阴极基底与涂层的相互作用对发射性能的影响是不可忽视的. 图 6 示出的是阴极基底表面的 AES 谱. 图中 a 为涂敷涂层前基底的 AES 谱. 由谱可见, 表面元素有 Ni, O, Mg 以及 C, S. 基底为 Ni-W-Mg 合金, 其中 W 含量为 4%, Mg 含量只有 0.06%. 可是在检测的信息中并未出现 W 峰. 这说明 Ni 基底表面上的 W 成分很少, 而 Mg 分凝在基底表面上. S、O、C 等元素可能是基底中含的杂质和外来的污染物质. 图 6 (b) 为阴极剥离涂层后的交界面的 AES 谱. 谱中给出的元素信息为 Ba, Sr, O, Ni 和 S. Mg, W 元素未检测出. 对剥离涂层后的交界面进行 Ar 离子溅射 5 分钟 (约去掉 $400\text{\AA}$), 并加热到 1000°C , 闪烁 2 分钟

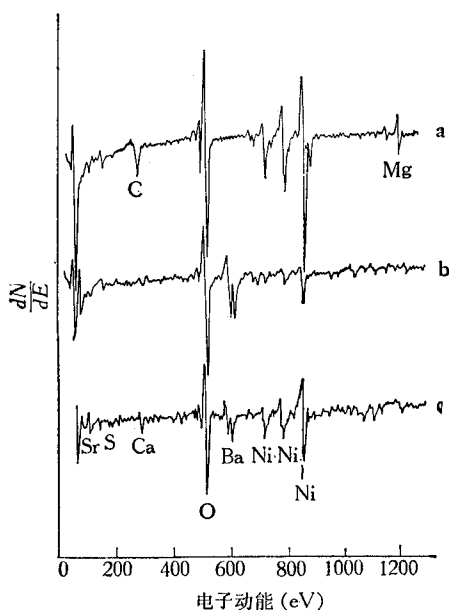


图 6 氧化物阴极基底、交界面的 AES

Fig. 6 Auger spectra of a cathode substrate and its interface

a. Spectrum of the substrate before activation b, c. Spectra of an interface after sputtering and flashing

后, Ba, Sr, O 峰显著变小, 而 Ni 峰则进一步增大. W, Mg 峰仍未出现 (图 6 (c)). 这应是残留在基底上的交界面中的 BaO、SrO 等从基底上被溅射和蒸发掉, 有更多的 Ni 裸露出来的结果.

Mg 元素, 在阴极分解激活前, 分凝在 Ni 基底表面上. 而阴极经分解激活处理后, 在涂层与基底的交界面和靠近基底表面处再未检测到 Mg. 这一实验结果说明, Mg 元素在阴极激活的升温过程中, 由基底表面迅速地扩散到涂层中, 在那里与 BaO 发生化学反应, 还原出 Ba. Ba 向阴极表面扩散, 增加阴极表面层的超额 Ba, 提高阴极的发射性能. 同时也说明 Mg 元素是个快激活剂, 它在阴极的激活阶段起显著作用. 这种观点从文献 [7] 的数据也可得到验证. 值得提出的是基底表面的化学元素可检测出的最低剂量与仪器的检测灵敏度有关. 限于实验所用的表面分析仪器的灵敏度, 残留在基底上的微量 Mg 未被

检测出来的可能性是不能排除的。

在分解激活前、后的基底和交界面上 W 元素始终未被检测出, 这只能说, 可能是 Ni 基底表面上 W 的剂量确实很少, 在检测灵敏度以下。

检测结果还说明, 由于 W 元素的热化学活性差, 扩散速率低, 在阴极的热激活过程中还没有足够的剂量达到基底表面, 与交界面的碱土氧化物发生反应, 还原出 Ba 和生成钨酸盐。这与通常所认为的 W 是慢激活剂, 在激活阶段的作用不大的看法是一致的^[7]。

交界面经 Ar 离子溅射并高温闪烁后, 仍有明显的 Ca 峰, 似与 CaO 的蒸发速率低于 BaO, SrO 的蒸发速率, 并与基底粘结较牢有关。杂质 S 始终与 Ni 同时存在, 可能是 S 从 Ni 基底中扩散出来的。

四、结 论

综上所述, 由 AES 和 XPS 的分析数据, 可得出如下结论: 经分解激活后的氧化物阴极表面化学成分为 Ba, Sr, Ca 和 O; 表面诸元素的原子浓度百分比, 在阴极的分解激活过程中发生明显变化, 产生了超额 Ba; 基底中的激活剂 Mg 对超额 Ba 的产生起重要作用, 而 W 在激活过程中的作用则不明显; 充分激活的阴极表面层是由 (Ba, Sr, Ca) O 及超额 Ba 构成的, 超额 Ba 是电子发射源。至于超额 Ba 在阴极表面层存在的具体形式, 表面层的结构(包括几何结构和电子结构)等基本问题, 仍有待进一步深入研究。

本项工作在研究过程中得到张恩虬教授和卞彭教授的热情支持和指导。有关单位提供了所需的阴极、热子, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. Zalm, Adv. in Electronics and Electr. Phys., 25, Academic Press New York, 1968, p. 211.
- [2] Б. П. Никонов, Известия АН СССР Сер. физ. 35(1971), 270.
- [3] 张恩虬, 物理学报, 23(1974), 341; 25(1976), 23.
- [4] G. A. Haas et al., Appl. of Surface Science, 2(1979), 293
- [5] L. E. Davis et al., Handbook of Auger Spectroscopy, 2nd Ed., Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN, 1976.
- [6] J. A. Th. Verhoeven, Appl. of Surface Science, 5(1980), 361.
- [7] Б. П. Никонов, Оксидный Катод, Издательство «Энергия» 1979, Москва.

INVESTIGATION OF AN OXIDE CATHODE ON A Ni-W-Mg SUBSTRATE BY AES AND XPS

Su Xu-chun Fang Hou-min Su Qiao-xiu

(Institute of Electronics, Academia Sinica)

Activation process of an oxide cathode on a Ni-W-Mg substrate was investigated using auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

AES and XPS results show that the relative surface compositions of alkaline earth metal of an oxide cathode have changed during various states of activation. The surface layer of a well activated cathode consists of (Ba, Sr, Ca) O+Ba.